



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 081 204 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C09J 121/00, C09J 7/02,  
C08F 8/34, C08J 3/24

(21) Anmeldenummer: 00116574.5

(22) Anmeldetag: 01.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.08.1999 DE 19939071

(71) Anmelder: Beiersdorf AG  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• Burmeister, Axel  
22307 Hamburg (DE)  
• Stähr, Jochen  
30179 Hannover (DE)  
• Hansen, Sven  
20255 Hamburg (DE)  
• Leydecker, Heiko  
24730 Neustadt/Holstein (DE)  
• Kreft, Christian  
21077 Hamburg (DE)

(54) **Verwendung von Schwefel und Schwefelpendern zur Vernetzung von hochviskosen selbstklebenden Schmelzhaftklebermassen basierend auf nicht thermoplastischen Elastomeren**

(57) Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelpendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.

EP 1 081 204 A1

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Schwefel zur chemisch/thermischen Vernetzung von druckempfindlichen Schmelzhaftklebern (pressure sensitive adhesives, PSA) auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk, unter Verwendung von klebrigmachenden Harzen, gegebenenfalls Füllstoffen und Weichmachern und auf die Beschichtung dieser Schmelzhaftkleber zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten.

[0002] Die in den letzten Jahren entwickelten Schmelzhaftkleber auf der Polymerbasis nichtthermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk oder anderer hochmolekularer Kautschuke, weisen ohne Vernetzungsschritt nach der Beschichtung eine für die meisten Anwendungen ungenügende Kohäsion auf. Diese äußert sich in mangelnder Scherfestigkeit der so gefertigten selbstklebenden Bänder und kann sogar zur Ausbildung von störenden Kleberückständen führen, welche eine gewünschte rückstandsfreie Wiederablösbarkeit nach dem Gebrauch unmöglich machen.

[0003] Dieser Mangel verhinderte über lange Jahre hinweg den Einsatz von Schmelzhaftklebern auf der Basis von Naturkautschuk in den traditionell stark von Naturkautschuk dominierten Einsatzgebieten von Selbstklebebändern, wie den Masking Tapes oder den Verpackungsklebebändern.

[0004] Die bisher für Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer eingesetzten Vernetzungsverfahren mittels ionisierender Strahlung (Elektronenstrahlen = ESH oder Ultraviolettes Licht = UV) erfordern das Vorhandensein von entsprechenden kostenintensiven Anlagen wie Strahlenquellen und aufwendigen Schutzeinrichtungen, zumal bei größerer Schichtdicken.

[0005] Darüber hinaus ist die UV-Vernetzung bei vielen üblichen Bestandteilen wie Füllstoffen, nicht transparenten Harzen und Pigmenten sowie im Falle dicker Kleberschichten nur äußerst begrenzt einsetzbar.

[0006] Der Einsatz von ausschließlich nicht-thermoplastischen Kautschuken als Elastomerkomponente in der Haftkleberrezeptierung mit dem bestehenden Kostenvorteil, den zum Beispiel Naturkautschuke gegenüber den handelsüblichen Blockcopolymeren aufweisen, und den herausragenden Eigenschaften, insbesondere der Scherfestigkeit des Naturkautschuks und entsprechender Synthesekautschuke, sowie Verfahren der Herstellung, der Beschichtung und der Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer werden auch in den Patenten WO 94 11 175 A1, WO 95 25 774 A1, WO 97 07 963 A1 und entsprechend US 5,539,033, US 5,550,175 sowie EP 0 751 980 B1 und EP 0 668 819 B 1 ausführlich dargestellt.

[0007] Hierbei werden die in der Haftklebertechnik gebräuchlichen Zusätze wie Tackifier-Harze, Weichmacher und Füllstoffe beschrieben.  
Das jeweils offenbare Herstellungsverfahren basiert auf einem Doppelschneckenextruder, der bei der gewählten Prozeßführung über Mastikation des Kautschuks und anschließender stufenweise Zugabe der einzelnen Zusätze mit einer entsprechenden Temperaturführung die Compoundierung zu einer homogenen Haftkleberabmischung ermöglicht. Ausführlich wird der dem eigentlichen Herstellprozeß vorgesetzte Mastikationsschritt des Kautschuks beschrieben. Er ist notwendig und charakteristisch für das gewählte Verfahren, da er bei der dort gewählten Technologie unumgänglich für die nachfolgende Aufnahme der weiteren Komponenten und für die Extrudierbarkeit des fertig abgemischten Schmelzhaftklebers ist. Beschrieben wird auch die Einspeisung von Luftsauerstoff, wie sie von R. Brzoskowski, J.L. und B. Kalvani in Kunststoffe 80 (8), (1990), S. 922 ff., empfohlen wird, um die Kautschukmastikation zu beschleunigen.

[0008] Diese Verfahrensweise macht den nachfolgenden Schrift der Elektronenstrahlvernetzung (ESH) unumgänglich, ebenso wie den Einsatz von reaktiven Substanzen als ESH-Promotoren zum Erzielen einer effektiven Vernetzungsausbeute.

[0009] Beide Verfahrensschritte sind in den genannten Patenten beschrieben, die gewählten ESH-Promotoren neigen aber auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen, dies limitiert den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze.

[0010] Aufgrund der unvermeidbaren hohen Produkttemperaturen verbietet eine Compoundierung im Doppelschneckenextruder den Einsatz thermisch aktivierbarer Substanzen, die zur Vernetzung der Selbstklebemassen geeignet sind, wie zum Beispiel reaktiver (optional halogenierter) Phenolharze, Schwefel- oder Schwefelabspaltender Vernetzersysteme, weil es wegen der im Prozeß einsetzenden chemischen Vernetzungsreaktionen zu so erheblicher Viskositätserhöhung kommt, daß der resultierende Schmelzhaftkleber seine Streichfähigkeit einbüßt.

[0011] In der Patentanmeldung JP 95 278 509 wird ein Selbstklebeband offenbart, bei dessen Herstellung Naturkautschuk auf ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 100.000$  bis  $500.000$  mastiziert wird, um eine streichfähige homogene Mischung mit Kohlenwasserstoff-, Kolophonium-/derivat- oder Terpen-Harzen zu erhalten, die zwischen 140 °C und 200 °C mit einer Streichviskosität von 10 bis  $50 \times 10^3$  cps gut verarbeitbar ist, anschließend jedoch eine extrem hohe ESH-Dosis (40 Mrad) erfordert, um die für den Gebrauch notwendige Scherfestigkeit zu erhalten. Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.

[0012] Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.

[0013] Nachteil der in den zitierten Dokumenten beschriebenen Vernetzungstechnologien (im wesentlichen ESH-Bestrahlung) ist neben der notwendigen Investition auch die Schädigung bestimmter empfindlicher Träger durch Elektronenstrahlen. Dieses kommt besonders im Falle von Papierträgern, Zellwollgeweben, silikonisierten Trennpapieren, vor allem aber im Falle von weitverbreiteten Folienmaterialien wie Polypropylen durch Verschlechterung der Reißdehnungseigenschaften zum Ausdruck.

[0014] Viele handelsübliche PVC-Folien neigen außerdem unter ESH-Bestrahlung zu Verfärbungen, welche sich bei hellen oder transparenten Folienqualitäten nachteilig auswirken.

[0015] Weiterhin werden viele der bei der Klebebandherstellung üblichen Releaselacke durch Elektronenbestrahlung geschädigt und damit in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Dies kann im Extremfall zur Nichtabrollbarkeit von Klebebandrollen oder zur Nichtwiederverwendbarkeit von im Klebebandherstellungsprozeß benötigten Transfer-Trennpapieren führen.

[0016] Einige Synthesekautschuke, wie Polyisobutylen (PIB), Butylkautschuk (IIR) und halogenierter Butylkautschuk (XIR) schließlich sind einer Elektronenstrahlenvernetzung nicht zugänglich und bauen unter Bestrahlung ab.

[0017] Ein Weg zur Minimierung dieser Nachteile besteht in der Verwendung von bestimmten Substanzen, welche die benötigte Strahlendosis und damit die Begleitschäden mindern. Eine Reihe solcher Substanzen sind als ESH-Promotoren bekannt. Allerdings können ESH-Promotoren auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen neigen, dies begrenzt die Auswahl der für die Schmelzhaftkleberherstellung brauchbaren ESH-Promotoren und limitiert darüber hinaus den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze. Diese Restriktionen und bestimmte vorteilhafte Kombinationen von ESH-Promotoren und nichtvernetzenden phenolischen Klebharzen sind Gegenstand insbesondere der Schrift WO 97/07963.

[0018] Der Einsatz von nicht-thermoplastischen Elastomeren wird ferner beschrieben in JP 95 331 197, wobei Naturkautschuk mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel)  $M_w < 1$  Million g/mol mit aliphatischen, nichtreaktiven Kohlenwasserstoffharzen Verwendung findet, der mit blockierten Isocyanaten abgemischt, bei 150 °C fünf Minuten lang vorvernetzt und nach anschließendem Ausstreichen auf PET-Folie bei 180 °C mehrere Minuten (zum Beispiel 15 Minuten) lang ausgehärtet wird.

[0019] Nachteil dieses Verfahrens ist einsteils das bei der Vernetzungsreaktion freiwerdende Blockierungsmittel, welches einerseits, wenn es in dem Schmelzhaftkleber verbleibt, die Klebeigenschaften des Bandes in vielerlei Hinsicht beeinträchtigen kann, und andererseits beim Ausdampfen zu Beschichtungsdefekten wie Porositäten führt und aufwendige Technik zur Absaugung und Entfernung dieser Blockierungsmittel nötig macht.

[0020] Von besonderem Nachteil ist aber die hohe Vernetzungstemperatur, welche temperaturempfindliche Träger wie viele Folien und Schäume prinzipiell ausschließt und im Falle von Papierträgern und Trennpapieren zur Versprödung führen kann.

[0021] Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zur Vernetzung der bekannten Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer entweder schädlich hohe Strahlendosen oder aber schädlich hohe Temperaturen bei langen Vernetzungszeiten benötigt werden und beides bei einer Vielzahl der üblichen Trägermaterialien Schädigungen zur Folge hat.

[0022] Aufgabe der Erfindung ist es, hier Abhilfe zu schaffen und die ökonomischen Vorteile der lösemittelfreien Fertigung und Beschichtung von Schmelzhaftklebern auf Basis nichtthermoplastischer Elastomerer mit den chemisch-thermischen Vernetzungsmöglichkeiten der konventionellen Lösemitteltechnologie für dicke, auch gefüllte und eingefärbte Schmelzhaftkleber mit hohen Schichtdicken auf strahlen- und temperaturempfindlichen Trägermaterialien zu verbinden sowie die Nachteile der gemäß dem Stand der Technik in Schmelzhaftklebern verwendbaren thermischen Vernetzer zu umgehen.

[0023] Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Schmelzhaftkleber, wie er im Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Fortführungen des Erfindungsgegenstandes, vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten sowie Verfahren zur Herstellung der mit dem Erfindungsgegenstand beschichteten Trägermaterialien.

[0024] Demgemäß beschreibt die Erfindung einen Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, der sich zusammensetzt aus:

- 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer,
- 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 millimol bis 8 mol (mit Ausnahme von 1,1 mol) des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.

[0025] Anders ausgedrückt kann der Schmelzhaftkleber Schwefel oder Schwefelspendern enthalten, und zwar 20

Millimol bis 1,009 mol und/oder 1,1001 bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere.

[0026] Vorzugsweise weist das Elastomer beziehungsweise das Elastomergemisch eine mittlere Molmasse von 300.000 bis  $1,5 \cdot 10^6$  g/mol auf, wobei der Wert mit einer GPC-Messung als Gewichtsmittel bestimmt wird.

5 Bei der GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie, eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitsschomatographie) wird eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren durch ein Gel gegeben. Kleinere Moleküle des Gelösten können in alle Poren eindringen (diffundieren), Ihnen steht das gesamte Volumen der mobilen Phase in der Trennsäule zur Verfügung. Aus diesem Grund werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Solche Moleküle, die größer sind als die größten Poren des gequollenen Gels, können die Gelkörner nicht 10 durchdringen und wandern an diesen vorbei; sie verlassen die Säule zuerst. Die Moleküle erscheinen daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgöße. Da die Molekülgöße im allgemeinen der Molmasse proportional ist, bietet die Gelchromatographie die Möglichkeit zu Trennung und Reinigung von Substanzen verschiedener Molmassen und zur Molmassenbestimmung.

[0027] Weiter vorzugsweise zeigt der Schmelzhaftkleber in unvernetztem Zustand eine komplexe Viskosität von 15 10.000 bis 300.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, bevorzugt 30.000 bis 170.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, ganz besonders 40.000 bis 140.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C.

[0028] Die nicht-thermoplastischen Elastomere sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

20 • Naturkautschuke  
 • statistisch copolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR)  
 • Butadien-Kautschuke (BR)  
 • synthetische Polyisoprene (IR)

25 [0029] In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung umfaßt der Schmelzhaftkleber einen Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren, wobei letztere wieder ausgewählt werden können aus anschließenden Aufzählung, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

30 • Polypropylene  
 • Polyethylene  
 • metallocen katalysierte Polyolefine  
 • Polyester  
 • Polystyrole  
 35 • Blockcopolymeren-Synthesekautschuke

[0030] Weiterhin können die in der Klebebandproduktion oft genutzten Temperprozesse, wie sie beispielsweise zur Entspannung von Folienmaterialien nötig sind, für die Vernetzung der Schmelzhaftkleber genutzt werden. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird die Vernetzung nicht nur mittels Temperatur und Verweilzeit geregelt, 40 sondern auch über die Zugabe von Katalysatoren, wie sie für die Gummiindustrie bekannt sind und unter anderem in „A Review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and un accelerated vulcanization“ [“Rubber Chemistry and Technology Vol 66 page 376- 410] beschrieben ist.

[0031] Um eine Beschleunigung der Vernetzung herbeizuführen, kann der besagte Schwefel oder Schwefelspender des Schmelzhaftklebers mit einem Katalysator versetzt werden, so zum Beispiel Benzothiazole, Benzothiazolsulfenamide, Dithiocarbamate oder Amine.

[0032] Prinzipiell geeignet sind eine Vielzahl weiterer Katalysatoren. Die folgende Tabelle stellt eine mögliche Auswahl an Katalysatoren dar, wobei diese Tabelle nicht als abschließend zu betrachten ist. Vielmehr stellt es den Fachmann vor keinerlei Schwierigkeiten auch andere als die hier explizit erwähnten Stoffe einzusetzen.

Tabelle

Übersicht über die einzusetzenden Katalysatoren Benzothiazole	
5	2-Mercaptobenzothiazol MBT
	2,2'-Dithiobisbenzothiazol MBTS
Benzothiazolesulfenamide	
10	N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid CBS
	N-t-Butylbenzothiazol-2-sulfenamid TBBS
	2-Morpholinothiobenzothiazol MBS
15	N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid DCBS
Dithiocarbamate	
	Zinkethylphenyldithiocarbamat ZPEC
Amine	
20	Cyclohexylthiodibutylamin CDBA
	Dibenzothiazyldisulfid MBTS

25 [0033] Dem Schmelzhaftkleber können Füllstoffe zugesetzt sein, die insbesondere ausgewählt werden können aus der Gruppe der Metallocide, Kreiden, besonders bevorzugt der Kreiden mit spezifischen Oberflächen von 3 bis 20 m<sup>2</sup>/g, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, besonders bevorzugt der Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 250 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 40 bis 200 m<sup>2</sup>/g, Voll- oder Hohlglastkugeln, besonders bevorzugt der Voll- oder Hohlglastkugeln mit dem mittleren Durchmesser von 3 bis 200 µm, bevorzugt 5 bis 135 µm, der Mikroballs, der Ruße, besonders bevorzugt der Ruße mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 120 m<sup>2</sup>/g, und/oder der Glas- oder der Polymerfasern. Ebenso können die oberflächenmodifizierten Varianten der oben aufgeführten Füllstoffe Verwendung finden.

[0034] Bei den Mikroballs handelt es sich um elastische, thermoplastische Hohlkugeln, die eine Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Polymere für die Hülle sind insbesondere Acrylnitril, PVDC, PVC oder Acrylate geeignet. Als niedrigsiedende Flüssigkeit kommen Kohlenwasserstoffe wie die niederen Alkane, beispielsweise Pentan, als verflüssigtes Gas Chemikalien wie Isobutan in Frage. Besonders vorteilhafte Eigenschaften zeigen sich, wenn es sich bei den Mikroballs um solche handelt, die bei 25 °C einen Durchmesser aufweisen von 3 µm bis 40 µm, insbesondere 5 µm bis 20 µm. Durch Wärmeinwirkung dehnen sich die Kapseln irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn der Innen- und Außendruck sich ausgleichen. So erzielt man einen geschlossenzelligen Schaumträger, welcher sich durch gutes Auffließverhalten und hohe Rückstellkräfte auszeichnet.

[0035] Nach der thermischen Expansion aufgrund erhöhter Temperatur weisen die Mikroballs vorteilhafterweise einen Durchmesser von 20 µm bis 200 µm, insbesondere 40 µm bis 100 µm, auf. Die Expansion kann dabei vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix erfolgen, aber auch vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und dem Ausformen. Möglich ist, auch die Expansion nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und vor dem Ausformen vorzunehmen.

[0036] Die Füllstoffe sollten in Anteilen von 1 bis 300 Masseteilen bezogen auf 100 Anteile Elastomerer zugesetzt werden, und zwar einzeln oder in beliebiger Kombination der einzelnen Füllstoffe.

[0037] Weiterhin vorteilhaft ist die Zumischung von Weichmachern in den Schmelzhaftkleber, die wiederum insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, besonders bevorzugt der paraffinischen oder naphthenischen Öle mit kinematischen Viskositäten bei 20 °C zwischen 40 und 255 mm<sup>2</sup>/s, der oligomeren Nitrilkautschuke, besonders bevorzugt der flüssigen Nitrilkautschuke mit ACN-Gehalt von 20 bis 40 Gew.-%, besonders 20 bis 35 Gew.-%, der flüssigen Isoprenkautschuke, besonders bevorzugt der Isoprenkautschuke mit Molmassen zwischen 10000 und 70000 g/mol, der Oligobutadiene, besonders bevorzugt der Oligobutadiene oder funktionalisierten Oligobutadiene mit Molmassen von 1.500 bis 70.000 g/mol, der Weichharze, besonders bevorzugt der Weichharze mit Molmassen von 100 bis 2000 g/mol, besonders 250 bis 1700 g/mol, der Wolfette oder der Raps- und Rhizinusöle.

[0038] Verwendung finden kann der erfundungsgemäße Schmelzhaftkleber zur Herstellung eines selbstklebenden

Artikels, indem dieser auf ein bahnförmiges Material, zum Beispiel ein beidseitig antiadhäsig beschichtetes Material, zumindest einseitig aufgetragen wird, wobei der Schmelzhaftkleber mit einem bevorzugtem Masseauftrag von 5 bis 3000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 10 bis 200 g/m<sup>2</sup> beschichtet wird.

5 [0039] Bei dem bahnförmigen Material handelt es sich insbesondere um einen einseitig oder beidseitig beschichteten Papierträger oder einen einseitig oder beidseitig beschichtetem Polymerfolienträger, wobei der Masseauftrag zwischen 5 bis 200 g/m<sup>2</sup> und besonders von 10 bis 100 g/m<sup>2</sup> liegen kann.

[0040] Weiterhin können als Träger Gewebe oder Vliese aller Art eingesetzt werden.

10 [0041] Verfestigte Vliese werden beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Malivlies“ der Firma Malimo hergestellt und sind unter anderem bei den Firmen Nauo Fasertechnik und Techtex GmbH beziehbar. Ein Malivlies ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Querfaservlies durch die Bildung von Maschen aus Fasern des Vlieses verfestigt wird.

Als Träger kann weiterhin ein Vlies vom Typ Kunitvlies oder Multiknitylles verwendet werden. Ein Kunitvlies ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Verarbeitung eines längsorientierten Faservlieses zu einem Flächengebilde hervorgeht, das auf einer Seite Maschen und auf der anderen Maschenstege oder Pofaser-Falten aufweist, aber weder

15 Fäden noch vorgefertigte Flächengebilde besitzt. Auch ein derartiges Vlies wird beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Kunitvlies“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, schon seit längerer Zeit hergestellt. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal dieses Vlieses besteht dann, daß es als Längsfaservlies in Längsrichtung hohe Zugkräfte aufnehmen kann. Ein Multiknitylles ist gegenüber dem Kunitvlies dadurch gekennzeichnet, daß das Vlies durch das beidseitige Durchstechen mit Nadeln sowohl auf der Oberals auch auf der Unterseite verfestigt ist.

20 Schließlich sind auch Nähvliese geeignet. Ein Nähvlies wird aus einem Vliesmaterial mit einer Vielzahl parallel zueinander verlaufender Nähte gebildet. Diese Nähte entstehen durch das Einnähen oder Nähwirken von textilen Fäden. Für diesen Typ Vlies sind Nähwirkmaschinen des Typs „Maliwatt“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, bekannt.

25 [0042] Als Ausgangsmaterialien für den textilen Träger sind insbesondere Polyester-, Polypropylen- oder Baumwollfasern vorgesehen. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien beschränkt, sondern es können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Herstellung des Vlieses eingesetzt werden.

[0043] Genadelte, naßgelegte beziehungsweise luft- und/oder wasserstrahlverfestigte Vliese können beispielsweise bei der Firma Freudenberg bezogen werden.

[0044] Als besonders geeignet zeigen sich dabei Dicken des Schmelzhaftklebers auf dem bahnförmigen Material zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.

30 [0045] Darüber hinaus kann der Schmelzhaftkleber auf einem beidseitig antiadhäsig beschichtetes Trennpapier in einer Dicke aufgetragen sein von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.

#### Beispiele

35 [0046] Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung von Schwefel oder Schwefelpulvern zur chemischen Vernetzung von Naturkautschuk-Schmelzhaftklebem illustrieren, ohne die Erfindung einzuschränken.

[0047] Die eingesetzten Prüfmethoden sind im folgenden kurz charakterisiert:

[0048] Die klebtechnischen Prüfungen der Klebebandmuster wurden jeweils nach 24 h Lagerzeit bei Raumtemperatur und vergleichend je nach Beispiel nach 7-tägiger Temperung bei 70 °C durchgeführt, wobei die getemperten

40 Muster zusätzlich vor den Messungen zwecks Vergleichbarkeit der Meßergebnisse 24h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert wurden.

#### Prüfmethode 1: Klebkraft

45 [0049] Die Klebkraft (Schälfestigkeit) der Klebebandmuster wurde nach AFERA 4001 bestimmt. Sinkende Klebkraftwerte sind im allgemeinen ein Zeichen für zunehmenden Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers.

#### Prüfmethode 2: Scherfestigkeit

50 [0050] Die Scherfestigkeit der untersuchten Klebebandmuster wurde nach PSTC 7 (Holding Power) bestimmt. Alle angegebenen Werte wurden bei Raumtemperatur mit einer Verklebungsfläche von 20x13 mm<sup>2</sup> bestimmt. Als Versuchsergebnis wurde neben der Haltezeit in Minuten die Bruchart gewertet, wobei ein kohäsives (c) Versagen auf eine zu geringe Vernetzung, ein adhäsives (a) auf eine zu hohe Vernetzung deutet.

#### Prüfmethode 3: Quelltest

[0051] In einer vereinfachten Prozedur kann der Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers auf der Polymerbasis nicht-thermoplastischer Elastomere auch vergleichend aus Quellungsmessungen bestimmt werden.

[0052] Hierzu wird ein Klebebandstreifen für 10 Minuten in Siedegrenzenbenzin 60/95 gelegt und anschließend visuell und mechanisch mit einem Spatel auf Vorhandensein und auf Konsistenz des auf dem Band verbleibenden gequollenen Schmelzhaftkleber-Geles untersucht.

5 [0053] Das Ergebnis wird als „Quelltest“ angegeben und umfaßt eine Skala von 0 bis 6.

[0054] Es bedeuten:

	Quelltestnote	Gelkonsistenz bei Quelltest
10	0	Masseschicht auflösend und schlammig d.h. Vernetzung nicht erkennbar
	1	Starkes Quellen, Masse stark schleimig und selbstablaufend d.h. sehr geringe Vernetzung
	2	Starkes Quellen, Masse schleimig und leicht abschiebbar
15	3	Gutes Quellen, Masse weniger schleimig und abschiebbar
	4	Schwaches Quellen, Masse kaum schleimig, noch abschiebbar
	5	Kaum Quellen, Masse fast schichtbeständig und kaum abschiebbar
20	6	Kein Quellen, Masse schichtbeständig und nur abkratzbar

[0055] Die optimale Vernetzung hängt von der Anwendung des konkreten Klebebandes ab, ausgedrückt wird der Vernetzungsgrad durch die Quelltest-Note.

## 25 Herstellung der Beispiele

[0056] Alle beschriebenen Rezepturen sind wie folgt hergestellt worden.

[0057] In einem ersten Verfahrensschritt wurde ein Vorbatch hergestellt. Der Vorbatch wurde nach der als VB-A bezeichneten Rezeptur in einem Banbury-Kneter des Typs GK 1,4 N der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, hergestellt.

30 [0058] Knetkammer und Rotoren waren auf 25 °C temperiert, die Schaufeldrehzahl betrug 50 min<sup>-1</sup>. Das Gesamtgewicht des Vorbatches betrug 1,1 kg. Alle Bestandteile wurden trocken vorvermischt und gemeinsam mit dem Weißöl dosiert.

[0059] Der Naturkautschuk wurde vor seiner Verwendung granuliert, und zwar in einem Granulator der Fa. Pallmann unter Verwendung von geringen Mengen Talkums als Trennmittel.

35 [0060] Eine Mischzeit von sechs Minuten war ausreichend für die Homogenisierung der Bestandteile des Vorbatches.

[0061] In einem Verfahrensschritt 2 wurde der Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber fertiggemischt. In einer Knetmaschine der Bauart LUK1.0 K3 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, wurden hierzu dem Vorbatch alle weiteren Zuschlagsstoffe zugesetzt, so daß ein Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber entsprechend der Bruttorezeptur resultierte.

40 Der Vorbatch wurde ½ Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz und Rhenogran S 80 sowie Rhenogran ZEPC 80 zugesetzt. Das Rhenocure HX wurde nach 10 Minuten zugemischt, nach 12-13 min war die Klebmasse fertig.

[0062] Wahlweise konnte der Mischvorgang zwecks Vermeidung von oxydativem Abbau unter Inertgasatmosphäre (N<sub>2</sub>, Argon, CO<sub>2</sub>) erfolgen.

45 [0063] Die batchweise hergestellten Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wurden sofort nach ihrer Herstellung unter Verwendung eines biegestieften 2-Walzenauftragswerks beschichtet. Die Beschichtung des Klebefilms auf die mit üblicher Technologie geprägte Seite einer 35 µm starken BOPP-Folie (35 µm BOPP Film der Fa. Pao Yan, Taipeh) erfolgte direkt, und zwar in einer Schichtstärke von 50 bis 80 µm.

Zwischen der ersten und der zweiten bahnführenden Beschichtungswalze wurde gemäß der Auftragsdicke ein 50 Beschichtungsspalt eingestellt. Die erste Walze war auf 140 °C temperiert, die bahnführende Walze auf 60 bis 80 °C. Der dem Walzenspalt zugeführte Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wies, je nach Beispiel, eine Temperatur von etwa 60 °C auf.

Die Beschichtung erfolgte mit einer Bahngeschwindigkeit von 1 m/min.

## 55 Eingesetzte Rohstoffe

[0064] Alle Rezepturen sind in Gew.- % angegeben.

[0065] Es wurden eingesetzt:

Naturkautschuk TSR 5L (zu beziehen bei Fa. Weber Schaer, Hamburg) SBR Typ 1500 (Ameripol Synpol Coop., Arko)

Klebharz HERCOTAC 205 (Fa. Hercules BV, Rijswijk, NL)

Füllstoff Mahlkreide Mikrosöhl 40 (Vereinigte Kreidewerke Dammann KG, Söhlde)

5 Weichmacher AG, paraffinisches Weißöl Shell Ondina 0 33 (Deutsche Shell Hamburg)

Alterungsschutzmittel Lowinox ® 22M46, ein 2,2-Methylen-bis-[6-(1,1-dimethyl-ethyl)-4-methyl-phenol)] von der Firma GREAT LAKES

Vernetzungssystem Rhenogran S- 80,  
Rhenogran ZEPC- 80 und  
10 Rhenocure HX jeweils Rhein Chemie Rheinau GmbH Mannheim.

**Rezepturen**

15 [0066]

20

Vorbatch-Rezeptur A	
	Gew.-%
Naturkautschuk, granuliert	71,1
Hercotac 205	6,3
Kreide	12,6
Weißöl	3,1
Stearinsäure L	0,6
ZnO aktiv	4,7
30 Alterungsschutzmittel	1,6
Summe	100

35 [0067] Zur Beurteilung der Vernetzung wurde eine Vergleichsrezeptur (Beispiel 1) ohne Vernetzungssystem verarbeitet.  
 [0068] Alle angegebenen sind Gesamtrezepuren resultierend aus Verfahrensschritt 1 und Schritt 2.

40

45

50

55

## Beispiel 1

[0069]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

## Vernetzung

## frisch

## 3 Tage 70°

## 2 min. 130 °C

	Vernetzung
	NR 43,2
10	Kreide 7,7
	ASM 1,0
	Weißöl 1,9
15	Hercotac 205 42,1
	Stearins. L 0,4
	ZN O aktiv 2,9
20	Rhenogram S 0,0
	80
	Rhenogram 00,0
25	ZEPC
	Rhenocure HX 0,0
	SBR 1500 0,0
30	Summe 100,0
	KK/S 3,8
	Schertest 10N 160
35	Bruchart C
	Quelltest 0
	KK/S 3,7
40	Schertest 10N 143
	Bruchart C
	Quelltest 0
45	Quelltest 0

## Beispiele 2 bis 4

[0070] Die Beispiele S1 - S3 dienten zur Variation des zweiten Beschleunigers.

55

	Vernetzung	S 1	S 2	S 3
5	frisch	NR	42,0	42,5
10		Kreide	7,6	7,6
15		ASM	1,0	0,9
20		Weißöl	1,9	1,9
25		Hercotac 205	41,1	41,6
30		Stearins. L	0,4	0,4
35		ZN O aktiv	2,8	2,8
40		Rhenogram S 80	0,6	0,6
		Renogram ZEPC	1,4	1,4
		Rhenocure HX	0,2	0,3
	3 Tage 70 °C	SBR 1500	0,0	0,0
		Summe	100,0	100,0
		KK/S	3,6	3,4
		Schertest 10N	> 5000	4990
	2 min. 130 °C	Bruchart		A
		Quelltest	2,5	3
		KK/S	1,8	1,6
		Schertest 10N	--	--
		Bruchart	--	--
		Quelltest	6	6
		Quelltest	5,5	6

## 45 Beispiele 5 bis 7

[0071] Die Beispiele S5 - S7 dienten zur Variation des Schwefelgehalts.

50

55

Vernetzung		S 5	S 6	S 4	S 7
5	NR	42,9	42,0	41,1	39,4
	Kreide	7,6	7,5	7,6	7,0
	ASM	0,9	0,9	0,9	0,9
10	Weißöl	1,9	1,9	1,9	1,8
	Hercotac 205	41,7	41,0	40,1	38,5
	Stearins. L	0,4	0,4	0,4	0,4
15	ZN O aktiv	2,8	2,8	2,9	2,6
	Rhenogram S 80	0,9	2,8	0,1	8,8
	Renogram ZEPC	0,7	0,7	0,8	0,7
20	Rhenocure HX	0,0	0,0	0,2	0,0
	SBR 1500	0,0	0,0	0,0	0,0
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0
25	frisch	KK/S	3,9	3,2	4,0
	Schertest 10N	150	302	52	689
	Bruchart	A	A	C	A
30	3 Tage 70° C	Quelltest	0	1,0	0
	KK/S	1,7	3,2	3,5	2,5
	Schertest 10N	> 4000	34	3100	> 4000
35	2 min. 130 °C	Bruchart		A	A
	Quelltest	6	6	4	6
	Quelltest	2,0	3,0	0	6,0

40

**Beispiele 8**

45 [0072] Das Beispiel S8 zeigt ein Polymerblend.

50

55

	Vernetzung	
5	NR	S 8 33,3
	Kreide	7,6
	ASM	1,0
10	Weißöl	1,9
	Hercotac 205	41,9
	Stearins. L	0,4
15	ZN O aktiv	2,9
	Rhenogram S 80	0,6
	Renogram ZEPC	0,8
20	Rhenocure HX	0,2
	SBR 1500	9,5
	Summe	100,0
25	frisch	KKS 4,3
	Schertest 10N	> 4000
	Bruchart	
30	Quelltest	1
	KKS	3,0
	Schertest 10N	> 4000
35	Bruchart	
	Quelltest	5,5
	Quelltest	0,0
40	3 Tage 70° C	
	2 min. 130 ° C	

[0073] Der SBR wurde im Verfahrensschritt 1 mit eingearbeitet.

45

#### Patentansprüche

1. Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus  
50 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer,  
1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern,  
wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.
- 55 2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-thermoplastischen Elastomere ausgewählt sind aus der Gruppe der Naturkautschuke, der statistisch copolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), der Butadien-Kautschuke (BR) und der synthetischen Polyisoprene (IR);

**EP 1 081 204 A1**

3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er basiert auf einem Polymerblend von einem oder mehreren der nicht- thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren ausgewählt aus der Gruppe, der Polypropylene, der Polyethylen, der Metallocen katalysierten Polyolefine, der Polyester, der Polystyrolen, und der Blockcopolymeren Synthesekautschuke.  
5
4. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwefel mittels eines Katalysator beschleunigt wird.
5. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Füllstoffe zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Metallocide, Kreiden, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, Voll- oder Hohlglaskugeln, der Mikroballons, der Ruße und/oder der Glas- oder der Polymerfasern.  
10
6. Schmelzhaftkleber nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Weichmacher zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, der oligomeren Nitrilkautschuke, der flüssigen Isoprenkautschuke, der Oligobutadiene, der Weichharze, der Wolfette und/oder der Raps- und Rhizinusöle.  
15
7. Selbstklebender Artikel, erhalten nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein bahnförmiges Material zumindest einseitig die Schmelzhaftkleber aufgetragen wird.  
20
8. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schmelzhaftkleber auf dem bahnförmigen Material beträgt zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.
9. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein beidseitig antithäsisiv beschichtetes Trennpapier der Schmelzhaftkleber in einer Dicke aufgetragen ist von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.  
25
10. Verfahren zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes erfolgt, das zwei bis fünf Walzen aufweist.  
30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 6574

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI7)												
X	US 5 760 135 A (KORPMAN DENNIS ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 39; Ansprüche *	1-10	C09J121/00 C09J7/02 C08F8/34 C08J3/24												
X	US 5 798 175 A (CHRZANOWSKI DEBORAH ANNE ET AL) 25. August 1998 (1998-08-25) * Anspruch 8 *	1-10													
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI7)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">C09J C08F C08J</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI7)		C09J C08F C08J									
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI7)															
C09J C08F C08J															
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Rechercheur: <b>MÜNCHEN</b></td> <td>Abschlußdatum der Recherche: <b>16. Oktober 2000</b></td> <td>Prüfer: <b>Iraegui Retolaza, E</b></td> </tr> <tr> <td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">           X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichttechnische Überarbeitung            P : Zwischenliteratur         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze            E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführte Dokument            L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument            G : Mitglied der gleichen Patentamilie, überehstimmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Rechercheur: <b>MÜNCHEN</b>	Abschlußdatum der Recherche: <b>16. Oktober 2000</b>	Prüfer: <b>Iraegui Retolaza, E</b>	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Überarbeitung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführte Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument G : Mitglied der gleichen Patentamilie, überehstimmendes Dokument		
Rechercheur: <b>MÜNCHEN</b>	Abschlußdatum der Recherche: <b>16. Oktober 2000</b>	Prüfer: <b>Iraegui Retolaza, E</b>													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Überarbeitung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführte Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument G : Mitglied der gleichen Patentamilie, überehstimmendes Dokument															

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6574

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

16-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5760135 A	02-06-1998	US	5274036 A	28-12-1993
		AU	2660695 A	04-01-1996
		WO	9533794 A	14-12-1995
		US	5587237 A	24-12-1996
		AT	184622 T	15-10-1999
		AU	678793 B	12-06-1997
		AU	5607694 A	08-06-1994
		BR	9307453 A	01-06-1999
		DE	69326477 D	21-10-1999
		DE	69326477 T	03-02-2000
		EP	0670864 A	13-09-1995
		JP	8506127 T	02-07-1996
		KR	187961 B	01-06-1999
		NZ	258417 A	29-01-1997
		WO	9411437 A	26-05-1994
US 5798175 A	25-08-1998	AU	6016598 A	25-08-1998
		WO	9833858 A	06-08-1998

**EP1081204 A1**

**Use of sulfur for curing high-viscosity pressure-sensitive self- adhesive materials based on non-thermoplastic  
elastomers**  
**Beiersdorf AG**

**Inventor(s):**Burmeister, Axel ;Stähr, Jochen ;Hansen, Sven ;Leydecker, Heiko ;Kreft, Christian  
**Application No.** EP00116574 EP, **Filed** 20000801, **A1 Published** 20010307

**Abstract:** Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht- thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht- thermoplastischen Elastomere enthält.

**Int'l Class:** C09J12100; C09J00702 C08F00834 C08J00324

**Priority:** DE 19939071 19990818

**Designated States:** AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

**Patents Cited:**

US5760135 (X) [0]

US5798175 (X) [0]

**Patents Citing this One:** No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.